

# [CH<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub>]H<sup>+</sup> 正离子与 R-OH 型分子相互作用的 DFT 研究

冀永强 冯文林\* 徐振峰 雷 鸣

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

**摘 要:** 用密度泛函(DFT) (B3LYP) 方法, 在 6-31G(d,p) 基组水平上优化了两种质子化的硝酸甲酯异构体几何构型和能量, 研究了异构体与 H<sub>2</sub>O、CH<sub>3</sub>OH 等分子之间的氢键的相互作用, 提出了氢键超分子复合物的两种平面结构。研究发现在酯位质子化异构体的相对稳定性高于在硝氧位质子化的异构体。但当异构体在液相中与 ROH 类分子发生分子间相互作用后这一顺序发生了反转, 说明了该体系中的分子间相互作用对异构体较强的影响。

**关键词:** DFT 方法; 质子化; 甲基硝酸酯; 氢键超分子复合物

**中图分类号:** O621.253

烷基硝酸酯是制备反应的一种重要的硝化试剂, 也是一类对水和大气环境产生有害影响的污染物。其稳定性及反应活性一直为化学家所关心<sup>[1~2]</sup>。Fernando 和 Bernardi 用量子化学从头算(HF/4-31G)<sup>[3]</sup>方法对甲基硝酸酯质子化后两种异构体的结构进行了讨论。但关于两种异构体相对稳定性方面的结论与 Dewar<sup>[4]</sup>等人的研究并不一致。此外, 上述理论研究对质子化后的甲基硝酸酯在液相反应中与介质溶剂分子的相互作用也没有进行深入的研究。获取这种分子间的相互作用知识, 更能真实地了解体系中分子的实际性质, 比起孤立地讨论单个分子的性质, 往往更为实验工作者所关心。本文应用量子化学 DFT 方法, 对异构化的 [CH<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub>]H<sup>+</sup> 离子的能量, 几何结构重新进行了计算, 并重点研究了质子化异构体 [CH<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub>]H<sup>+</sup> 与水、甲醇等 ROH 型介质溶剂分子的分子间存在的相互作用。研究发现这种作用对不同的异构体表现出或者是氢键相互作用, 或者是弱的共价作用, 并对 [CH<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub>]H<sup>+</sup> 结构及稳定性产生较大影响。

## 1 计算方法

在 B3LYP/6-31G(d,p) 基础上首先对质子化

甲基硝酸酯 [CH<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub>]H<sup>+</sup> 两种异构体的几何构型进行了优化计算, 比较了其异构体的相对稳定性; 然后进一步考虑了水、甲醇等分子与 [CH<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub>]H<sup>+</sup> 通过分子间的相互作用, 得到了优化的氢键超分子复合物的几何结构及能量。以上计算工作采用了高斯-94 量子化学计算程序。对所研究的分子成键特性分析采用电子密度拓扑分析程序 AIM-PAC<sup>[5]</sup>。

## 2 计算结果和讨论

### 2.1 几何构型

由图 1(图 1 中键长单位为 nm) (A) 给出硝酸甲酯的氧位上的电荷, 酯氧 O<sub>(2)</sub> 和硝氧 O<sub>(4)</sub> 位的负电荷都比较大(0.369 e), 因此在 O<sub>(2)</sub> 和 O<sub>(4)</sub> 位质子化的可能性大。图 1(B) 和 (C) 是优化得到的两个质子化异构体。当质子在 O<sub>(4)</sub> 位上形成 O—H 键后(见 B 构型, 称硝氧型), 与质子化前相比较, N<sub>(3)</sub> 和 O<sub>(4)</sub> 间的化学键伸长, 但 O<sub>(2)</sub> 和 N<sub>(3)</sub> 间的化学键键长由质子化前的 0.142 3 nm, 减至 0.129 6 nm, 键有所加强。而当质子在 O<sub>(2)</sub> 位形成 O—H 键后(见 C 构型, 称酯氧型), O<sub>(2)</sub>—N<sub>(3)</sub> 键长由 0.142 nm 变成 0.195 nm, 键被明显削弱, 而其它的两个 N—O 键得到加强, 且 O<sub>(4)</sub>—N<sub>(3)</sub>—O<sub>(5)</sub> 三原子构成的键角由质子化前的 129.5°, 增加到 153.5°, 使质子化后的分子在结构上像是一个由 N<sup>+</sup>O<sub>2</sub> 和 CH<sub>3</sub>OH 复合体系(见构型 C) CH<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub> 质子化后, 两种异构体除了在 N 原子上有较高的正电荷外, 在 O—H 键上的 H 原子具有较高的正电荷, 因此本文研究了质子化

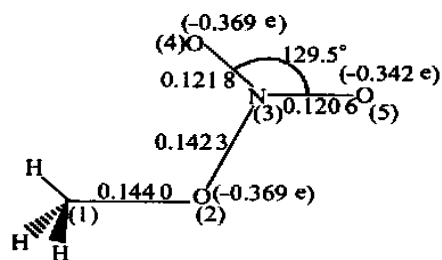
收稿日期: 2000-12-27

基金项目: 国家教育部博士点基金资助项目(1999002715); 宁夏教委提供部分资助

第一作者: 男, 1956 年生, 教授

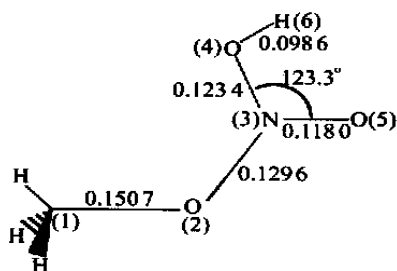
\*通信联系人

$\text{CH}_3\text{ONO}_2$  和水等分子之间通过氢键发生相互作用的可能性。图 2 是优化得到的质子化甲基硝酸酯与水等分子相互作用产生得到的氢键超分子复合物几何平面构型示意,具体几何构型的键长,键角数值在表 1 中给出。关于这些构型有以下几个特点:



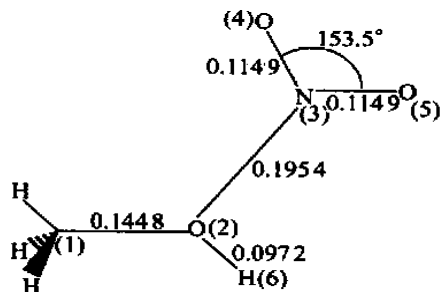
$$E(A) = -1.395.951\,07 \times 10^{-18} \text{ J}$$

(a)



$$E(B) = -1.397.198\,48 \times 10^{-18} \text{ J}$$

(b)



$$E(C) = -1.397.216\,53 \times 10^{-18} \text{ J}$$

(c)

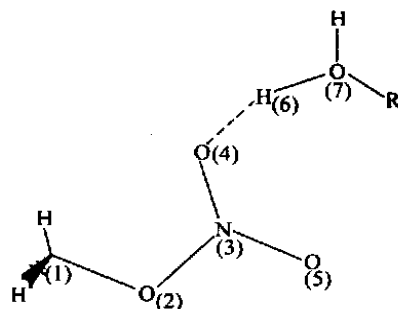
图 1 甲基硝酸酯和质子化甲基硝酸酯两种异构体的几何构型

Fig. 1 Geometry structures of methyl nitrate and methyl nitrate protonated

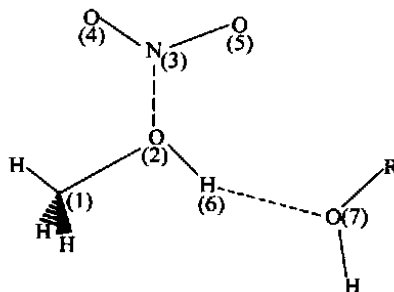
无论是 B + ROH 构型, 还是 C + ROH 构型, 具有一个对称面, 构型保持  $C_s$  对称性。

ROH 中基团 R 对相互作用分子间的键角的影响较为明显, 当 R 为 H 和  $\text{CH}_3$  时, O—H—O 间夹角在  $175^\circ$  以上, 3 个原子接近在一条直线上。但当 R 为  $\text{ClCH}_2$ 、 $\text{FCH}_2$  时, O—H—O 间夹角减小。R 无

论是对 B + ROH 构型的  $\text{O}_{(4)}-\text{H}_{(6)}-\text{O}_{(7)}$  夹角, 还是对 C + ROH 构型中  $\text{O}_{(2)}-\text{H}_{(6)}-\text{O}_{(7)}$  夹角, 夹角变化均有如下由大到小的次序,  $\text{H} > \text{CH}_3 > \text{FCH}_2 > \text{ClCH}_2$ , 该次序显然与 ROH 中 R 基团的大小有关。



(a) B + ROH 构型



(b) C + ROH 构型

图 2  $[\text{CH}_3\text{ONO}_2]\text{H}^+$  和水等分子相互作用氢键超分子复合物几何构型示意

Fig. 2 Geometrical structures of the hydrogen-bonded complex of the interaction between  $[\text{CH}_3\text{ONO}_2]\text{H}^+$  and  $\text{H}_2\text{O}$  or others

生成氢键超分子后, B + ROH 氢键超分子构型  $L_{23}$  键长较质子化的 B 构型  $L_{23}$  键长有所加长, 而 C + ROH 氢键超分子构型  $L_{23}$  键长较质子化的 C 构型  $L_{23}$  键长则有所减小。

## 2.2 成键特性

为了研究氢键超分子形成前后化学键的变化, 本文对所研究的分子进行了电子密度拓扑分析。按照 Bader 的观点<sup>[6~8]</sup>, 如果电子密度的 Laplacian 量  $\nabla^2(r) < 0$ , 则电子密度在该区域浓集, 表现为电子在原子核间出现共享相互作用, 原子间存在共价键; 如果  $\nabla^2(r) > 0$ , 即键间电子密度主要偏于其中一个原子, 被称为闭壳层相互作用, 它包含了离子键、氢键、原子分离等各种情况。表 2 是计算得到的分子中有关原子间的  $\nabla^2(r)$ 。由此对  $\text{CH}_3\text{ONO}_2$  分子质子化及氢键超分子形成前后的化学键变化获得如下认识:

CH<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub> 分子中的硝氧质子化后,在 O<sub>(4)</sub>—H<sub>(6)</sub>原子间生成了共价键,同时 N<sub>(3)</sub>—O<sub>(4)</sub>间的  $\nabla^2(r)$ 由 - 1.012 变为 - 0.599,共价双键的特点减弱;CH<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub> 分子中的酯氧质子化后,强烈影响了 O<sub>(2)</sub>—N<sub>(3)</sub>间的化学成键,  $\nabla^2(r)$ 由质子化前的 - 0.208 变为 0.255,使 O<sub>(2)</sub>—N<sub>(3)</sub>之间失去了共价相互作用,相应地,该键较质子化前要拉长。按照  $\nabla^2(r) < 0$  所作的分析可形象地从图 3 给出的构

型 A、B、C 及构型 B 和 C 与水分子相互作用的电荷密度拓扑图。图中过一点向两端原子延伸的直线称为键径,该点为键鞍点。图 3(B)同图 3(A)对比可看出硝氧位质子化后,在 N<sub>(3)</sub>—O<sub>(4)</sub>间的电荷密度沿键径平行收缩,共价成分减少;同理,酯氧质子化后,图 3(C)上表现出 O<sub>(2)</sub>—N<sub>(3)</sub>之间电荷密度沿键径垂直方向向两端原子收缩,使两原子间的共价相互作用失去。

表 1 质子化甲基硝酸酯和(R—OH)分子相互作用几何构型参数  
Table 1 Geometric parameters interaction between methyl nitrate protonated and R—OH

B + ROH 型									
作用分子	键长 <i>L</i> /nm						键角 / (°)		
	<i>L</i> 12	<i>L</i> 23	<i>L</i> 34	<i>L</i> 35	<i>L</i> 46	<i>L</i> 67	A123	A234	A467
水	0.148 3	0.132 3	0.128 4	0.119 4	0.118 1	0.122 7	118.0	117.6	177.2
甲醇	0.147 3	0.133 8	0.126 0	0.120 2	0.140 9	0.106 6	118.5	118.5	175.1
一氯甲醇	0.147 5	0.133 4	0.127 2	0.119 2	0.127 3	0.115 5	119.6	117.2	162.4
一氟甲醇	0.147 9	0.133 0	0.128 3	0.119 0	0.119 7	0.122 1	120.0	116.9	167.9

C + ROH 型									
作用分子	键长 <i>L</i> /nm						键角 / (°)		
	<i>L</i> 12	<i>L</i> 23	<i>L</i> 34	<i>L</i> 35	<i>L</i> 46	<i>L</i> 67	A123	A234	A467
水	0.144 5	0.167 1	0.117 2	0.117 5	0.109 8	0.133 3	120.2	110.9	180.0
甲醇	0.145 2	0.151 8	0.118 7	0.119 8	0.145 5	0.104 8	117.0	116.1	177.0
一氯甲醇	0.143 9	0.177 3	0.116 5	0.116 3	0.104 0	0.149 7	119.9	107.6	167.6
一氟甲醇	0.144 0	0.175 4	0.116 6	0.116 4	0.104 7	0.146 3	120.0	108.2	172.8

表 2 质子化甲基硝酸酯和 R—OH 分子相互作用原子间的  $\nabla^2(r)$   
Table 2 The  $\nabla^2(r)$  of interaction between methyl nitrate protonated and R—OH

B + ROH 型						
作用分子	$\nabla^2(r)/\text{nm}$					
	C <sub>(1)</sub> —O <sub>(2)</sub>	O <sub>(2)</sub> —N <sub>(3)</sub>	N <sub>(3)</sub> —O <sub>(4)</sub>	N <sub>(3)</sub> —O <sub>(5)</sub>	O <sub>(4)</sub> —H <sub>(6)</sub>	H <sub>(6)</sub> —O <sub>(7)</sub>
水	- 0.123	- 0.620	- 0.747	- 1.086	- 0.553	- 0.287
甲醇	- 0.161	- 0.566	- 0.814	- 1.048	0.089	- 1.110
一氯甲醇	- 0.156	- 0.567	- 0.777	- 1.096	- 0.189	- 0.601
一氟甲醇	- 0.140	- 0.592	- 0.750	- 1.103	- 0.484	- 0.326
A 构型	- 0.034	- 0.208	- 1.012	- 0.975		
B 构型	- 0.058	- 0.709	- 0.599	- 1.144	- 2.114	

C + ROH 型						
作用分子	$\nabla^2(r)/\text{nm}$					
	C <sub>(1)</sub> —O <sub>(2)</sub>	O <sub>(2)</sub> —N <sub>(3)</sub>	N <sub>(3)</sub> —O <sub>(4)</sub>	N <sub>(3)</sub> —O <sub>(5)</sub>	O <sub>(4)</sub> —H <sub>(6)</sub>	H <sub>(6)</sub> —O <sub>(7)</sub>
水	- 0.093	0.204	- 1.169	- 1.130	- 0.909	0.019
甲醇	- 0.171	- 0.030	- 1.098	- 1.044	0.132	- 1.306
一氯甲醇	- 0.138	0.262	- 1.189	- 1.119	- 1.399	0.152
一氟甲醇	- 0.127	0.256	- 1.182	- 1.180	- 1.322	0.145
C 构型	- 0.138	0.255	- 1.245	- 1.233	- 2.089	

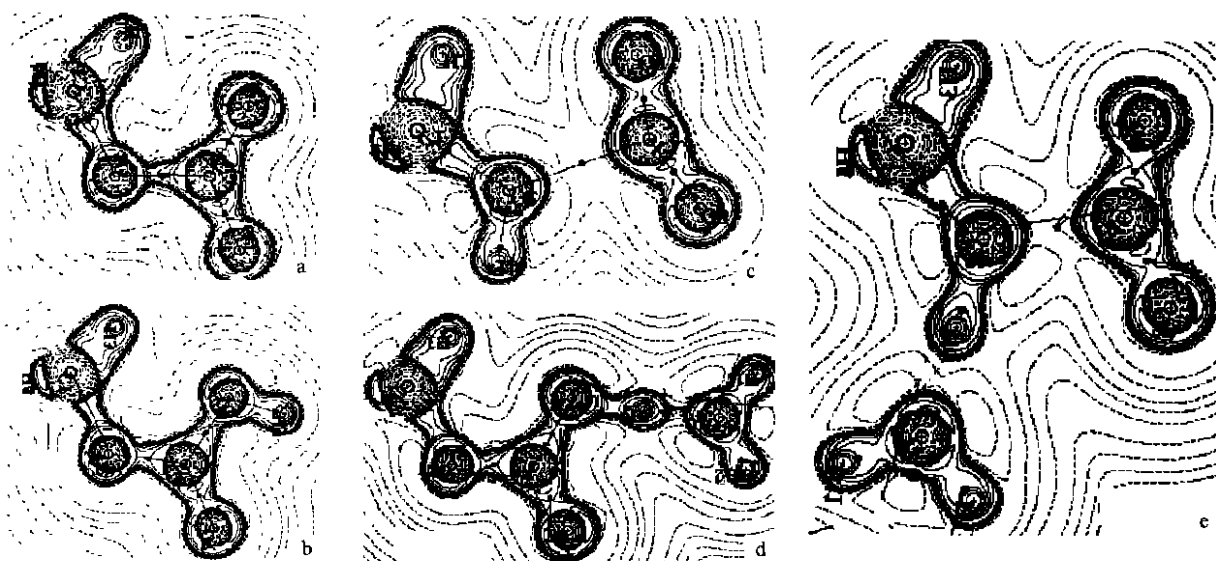


图 3 异构体及异构体与水分子相互作用电荷密度拓扑图

Fig. 3 Contour maps of the topology of the charge density of methyl nitrate isomeric structures protonated and Hydrogen Bonded Complexes

质子化甲基硝酸酯和  $R-OH$  型分子相互作用生成氢键超分子后,无论  $B+ROH$  还是  $C+ROH$  结构,  $C_{(1)}-O_{(2)}$  和  $N_{(3)}-O_{(5)}$  各自原子间的化学键的共价特点 ( $\nabla^2(r) < 0$ ) 存在。  $O_{(2)}-N_{(3)}$  原子间的相互作用在  $B+ROH$  结构中表现为共价,而在  $C+ROH$  结构中,这种共价作用不存在或表现的较弱。另外,  $C+ROH$  构型中,由于  $O_{(2)}-H_{(6)}$  的键长和  $H_{(6)}-O_{(7)}$  的键长相差较大,各自的  $\nabla^2(r)$  值大于零或小于零较为明显,是一种氢键相互作用,而在  $B+ROH$  结构中,形成氢键超分子的键联位置的  $O_{(4)}-H_{(6)}$  化学键和  $H_{(6)}-O_{(7)}$  化学键的  $\nabla^2(r)$  值没有明显的正负变化,氢键相互作用没有象  $C+$

$ROH$  结构明显表现出来,而共价相互作用成份相对要强。这种差别也可从图 3 中  $B+H_2O$  和  $C+ROH$  的电荷密度拓扑图中看出。

### 2.3 异构体和氢键超分子稳定型

表 3 给出  $[CH_3ONO_2]$  质子化和质子化后形成氢键超分子复合物 (HBC) 的计算总能量,由计算结果可以得出以下结论:

$[CH_3ONO_2]$  质子化后,从能量上分子稳定性大大提高,产生的两种异构体(见图 1 的 B 和 C),其中 C 构型较 B 构型能量上低 10.833 kJ/mol, C 构型相对 B 构型要稳定,这与 Fernando 和 Bernardi 利用 HF/4-31G 得出的结论相反,本文认为当时的研

表 3 异构体及氢键超分子能量

Table 3 Energies of isomeric structures and hydrogen bonded complexes

 $1 \times 10^{-18} \text{ J}$ 

作用分子	$E(B+ROH)$	$E(C+ROH)$	$E(R-OH)$	$E_{B+ROH}$	$E_{C+ROH}$
水	-1 730.607 66	-1 730.571 45	-331.417 41	-1.991 58	-1.936 16
甲醇	-1 902.001 10	-1 901.963 61	-504.527 48	-0.275 41	-0.219 86
一氯甲醇	-3 905.636 21	-3 905.607 87	-2 508.238 45	-0.199 15	-0.152 59
一氟甲醇	-2 334.568 32	-2 334.004 07	-937.151 81	-0.217 98	-0.171 34

究结果与没有考虑相关能问题有关。

两种异构体和水、甲醇等分子相互作用产生的氢键超分子复合物  $B+ROH$  结构的相对稳定性比  $C+ROH$  结构大;这与前面讨论的 B 和 C 结构的

稳定性恰好相反。这是因为  $B+ROH$  结构中分子间作用共价成份强,而  $C+ROH$  结构中氢键的作用明显。说明分子间相互作用对异构体的影响很大。所以,在研究这类反应系统时,介质溶剂对反应物的

影响作用不容忽视。

表 3 中  $E$  是氢键超分子总能量与质子化异构体能量加上同其相互作用分子能量的比较值,该值的大小在一定意义上反映了生成的氢键超分子复合物的稳定性。表 3 中的  $E_{B+ROH}$  和  $E_{C+ROH}$  值的大小说明,水分子同两种异构体生成的氢键超分子复合物的稳定性较其它分子生成的要大的多。而其它几个分子生成氢键超分子复合物后  $E_{B1-(B+R)}$  和  $E_{C1-(C+R)}$  值较小,且大小相差不大,说明稳定性较小。

### 参 考 文 献

- [1] Annina M, Cacace F, Yanez M. Electrophilic aromatic nitration in the gas phase. JACS, 1987, 109:5092
- [2] Annina M, Cacace F. Substrate and positional selectivity of the gas phase nitration of substitute benzene by protonated. JACS, 1986, 108: 318
- [3] Fernando, Bernardi. Relative stability of isomeric methyl nitrate cations (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)<sup>+</sup>H<sup>+</sup>. JCS Perkin Trans II, 1989, 413
- [4] Dewar M J S. Calculated and Observed Potentials of Nitroalkanes and of Nitrous and Nitric Acids and Esters Extension of the MINDO Method to Nitrogen Oxygen Compounds. JACS, 1969, 91:3590
- [5] RFW Bader 's Laboratory. AIMPAC PC version was modified by Fang Decai and Tang TingHua. Hamilton: McMaster University, 1997
- [6] Bader R W F, Anderson S G, Duke A J. Quantum topology of molecular charge distribution. JACS, 1979, 101: 1389
- [7] Wiberg K B, Bader R W F, Lau C D H. Theoretical analysis of hydrocarbon properties 1 bond structure, charge concentration and charge relaxation. JACS, 1987, 109:985
- [8] Bader R W F. Quantum theory of molecular structure and its application. Chem rev, 1991, 91:893

## Theoretical study of molecular interaction between [CH<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>H<sup>+</sup> and R—OH

J I Yong-qiang FENG Wen-ling XU Zhen-feng LEI Ming

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** In this paper two kinds of structures of hydrogen-bonded complex (HBC), formed by molecular interaction between [CH<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>H<sup>+</sup> and several small molecules like H<sub>2</sub>O and CH<sub>3</sub>OH, were studied. The energies and geometry of the HBCs were optimized using DFT method at the level of B3LYP/6-31G(d,p). In the energetic point of view, the results indicate that the methyl nitrate protonated at the ester oxygen is more stable than that protonated at the nitro group oxygen, and the order about the stability of corresponding HBCs become opposite, when the molecular interaction being considered. So the hydrogen-bonding interaction is important when studying stability and activity of methyl nitrate protonated, especially in the liquid-phase reaction

**Key words:** DFT method; protonation; methyl nitrate; HBC